

APPENDIX

tesa AG 1525-WCG
2100-Dr.He-ar

TITLE: LOW-OUTGASSING ACRYLIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE
COMPOSITIONS

LIST OF INVENTORS:

1. Dr. Marc HUSEMANN
2. Dr. Stephan ZÖLLNER
3. Heiko THIEDE
4. Dr. Reinhard STORBECK

CLAIM TO PRIORITY:

Priority is hereby claimed under 35 U.S.C. 119 on the basis of German Application Serial No. 101 09 066.8, filed on February 24, 2001.

"Express Mail" Mailing Label No. EV 015944134US
Date of Deposit: February 15, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to BOX PATENT APPLICATION, Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

NORRIS, McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

By: 

Attorney Docket No.: tesa AG 1525-WCG
2100 St-ta-200/256

jc971 U.S. PTO
10/077658
02/15/02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s) : Dr. Marc HUSEMANN, Dr. Stephan ZÖLLNER, Heiko THIEDE
and Dr. Reinhard STORBECK

Serial No. : To Be Assigned

Filed : Herewith

For : LOW-OUTGASSING ACRYLIC PRESSURE-SENSITIVE
ADHESIVE COMPOSITONS

Art Unit : To Be Assigned

Examiner : To Be Assigned

February 15, 2002

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Transmitted herewith is a certified copy of the following application, the foreign
priority of which has been claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Serial Number</u>	<u>Filing Date</u>
Germany	100 09 066.8	February 24, 2001

It is submitted that this certified copy satisfies all of the requirements of 35 USC 119,
and the right of foreign priority should therefore be accorded to the present application.

CONDITIONAL PETITION FOR EXTENSION OF TIME

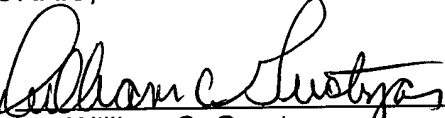
If any extension of time for this response is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. Please charge the required petition fee to Deposit Account No. 14-1263.

ADDITIONAL FEE

Please charge any insufficiency of fees, or credit any excess, to Deposit Account No. 14-1263.

Respectfully submitted,

NORRIS, McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

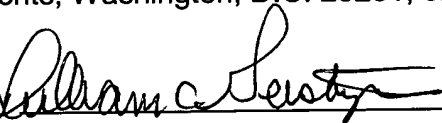
By 
William C. Gerstenzang
Reg. No. 27,552

WCG:gb
220 East 42nd Street, 30th Floor
New York, New York 10017
(212) 808-0700

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that the foregoing Transmittal of Priority Document is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail Label No. EV015944134US in an envelope addressed to: Hon. Commissioner of Patents, Washington, D.C. 20231, on the date indicated below:

Date: 2/15/02

By 



Jc971 U.S. PTO
10/077658
02/15/02

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 09 066.8

Anmeldetag: 24. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: tesa AG, Hamburg/DE


Erstanmelder: Beiersdorf Aktiengesellschaft,
Hamburg/DE

Bezeichnung: Ausgasungsarme Acrylathafklebmassen

IPC: C 09 J 133/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Dezember 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Hoib

Ausgasungsarme Acrylathaftklebmassen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer
10 ausgasungsarmen Acrylathaftklebmasse, eine derartige Haftklebmasse sowie ein
Klebeband mit einer solchen Haftklebmasse.

In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier
Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeu-
15 tung. Allgemein fördern Umweltauflagen und steigende Kosten diesen Entwicklungs-
prozeß. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend
Acrylat-Polymere aus der Schmelze als Polymerschicht auf Trägermaterialien aufge-
tragen. Weiterhin werden für spezielle Anwendungen Haftklebebander mit einem sehr
geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Dies kann nur durch Hotmeltverfahren
20 gewährleistet werden, da konventionelle Beschichtungen aus der Lösung immer noch
geringe Anteile an Restlösemittel enthalten.

Im Vorlauf des Hotmeltverfahrens findet für gewöhnlich eine Lösungsmittelpolymerisation
statt, welcher ein Aufkonzentrationsprozeß folgt, bei dem das Lösemittel entfernt wird.
25 Hierfür sind verschiedene technische Verfahren bekannt.

Durch die Umstellung auf Hotmelt-Verfahren werden besondere Erfordernisse in Hinblick
auf einen nachfolgenden Vernetzungsprozeß notwendig. So können z.B. thermische
Vernetzungsverfahren mit Metallchelaten oder multifunktionellen Isocyanaten, die sehr
30 populär bei den Lösungsmittelsystemen sind, nicht mehr angewendet werden. Daher
forciert man zur Zeit die Vernetzung von Polyacrylathaftklebmassen durch Bestrahlung
mit ultravioletem Licht (UV) oder mit Elektronenstrahlen (ES), letztere ist die sogenannte
Elektronenstrahlhärtung (ESH).

Zur Herstellung von Acrylathaftklebebandern mit einem geringen Ausgasungsverhalten ist die UV-Vernetzung vorzuziehen. Die ES-Vernetzung ist ein statistischer Prozeß, der neben der eigentlichen Vernetzung der Polymerketten auch noch Fragmente erzeugt, die im Haftklebeband verbleiben und dann unter Temperaturbelastung nach der Verklebung wieder ausgasen können.

Allgemein ist die UV-Vernetzung ein apparativ wenig aufwendiges Verfahren, das nur eine einfache Beschichtungsanlage mit einigen Hg-Niederdrucklampen benötigt. Die UV-Vernetzung funktioniert sehr gut für Polyacrylatmassen mit Schichtdicken bis zu 100 g/m². Die ESH-Technologie ist dagegen bedeutend aufwendiger.

Für industrielle Anwendungen, insbesondere im Elektronikbereich, werden temperaturstabile, scherfeste und sehr ausgasungsarme Acrylathaftklebebander benötigt. Lösungsmittel- sowie Restmonomerreste können während der Applikation bei höheren Temperaturen ausdampfen und somit zu einer Lösungsmittelhaltigen Atmosphäre führen. Dadurch können verschiedene Probleme verursacht werden. Zum einen besitzen einige Monomere eine gute Leitfähigkeit, so daß die Gefahr von Kurzschlüssen steigt. Zum anderen können durch die Lösemittel bzw. Monomere Plastikteile sowie Isolatoren zerstört werden. Daher versucht man hier sehr hochreine Acrylathaftklebebander einzusetzen, die eine äußerst geringe Tendenz zur Ausgasung besitzen.

Im Patent US 5,681,654 wurde bereits eine Haftklebemasse mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten beschrieben. Diese Haftklebemasse wurde aber speziell für Anwendungen im Automobilbau entworfen, wo größere Ausgasungsmengen toleriert werden. Zudem werden in diesem Patent keine Acrylathaftklebe-, sondern Kautschukklebemassen beschrieben. Diese Elastomere weisen einige prinzipielle Nachteile gegenüber Polyacrylaten auf, wie z.B. die geringere Wärmescherfestigkeit und die Tendenz zur Alterung über die Oxidation der enthaltenden Doppelbindungen. Da im Elektronikbereich häufig Ozon (z.B. bei Kopierern) entstehen kann, sind gerade die Kautschukklebemassen für einen solchen Einsatz vollkommen ungeeignet.

Im Patent US 5,761,184 sind vibrations-dämpfende Materialien beschrieben, die ebenfalls eine geringe Tendenz zur Ausgasung besitzen. Die Grenze der tolerierbaren Ausgasung wurde aber nicht näher definiert. Ferner wurde zur Anwendung des dämpfenden Materials ein doppelseitiges Acrylathaftklebeband eingesetzt. Auch hier

wurde das Haftklebeband nicht näher charakterisiert und das Ausgasungsverhalten des Verbundes untersucht.

Die DE 198 07 752 A1 führt ein foggingfreies Klebeband ein, wobei als Fogging die
5 Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an den Glasscheiben bezeichnet wird. Dieses Selbstklebeband umfaßt einen foggingfreien Träger, auf dem zumindest einseitig eine foggingfreie, druckempfindliche Klebmasse aufgetragen ist. Als Klebmasse wird dabei bevorzugt eine solche auf Acrylat-Hotmelt-Basis eingesetzt. Für den Restlösemittelgehalt wird eine
10 bevorzugte Grenze von maximal 1 Gew.-% angegeben.

Zusätzlich zu der oben erwähnten Entfernung des Lösungsmittels aus dem Polymerisationsprozeß ist es für spezifische Anwendung der produzierten Polyacrylatmasse daher erforderlich, eine Nachreinigung durchzuführen, bei dem neben
15 noch vorhandenen Lösungsmittelresten auch Restmonomerreste entfernt werden. Dieser Nachreinigungsprozeß kann in Verbindung mit dem eigentlichen Aufkonzentrationsverfahren durchgeführt werden.

Einen Vorschlag für eine Nachreinigung gibt die DE 43 40 136 A1. In dieser Schrift wird
20 ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum stattfindet, wobei gegen Ende der Destillation Schleppmittel wie Wasserdampf, Stickstoff, Argon, CO₂ bei Temperaturen von über 100 °C zugeführt werden. Für dieses Verfahren ist es allerdings notwendig, das System umzupumpen, um eine Optimierung der Polymerdurchmischung zu erzielen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist es, daß durch
25 diesen Umpumpprozeß Grenzen hinsichtlich der Viskosität der aufzukonzentrierenden Lösung gegeben sind, so daß keine höherviskosen Endprodukte hergestellt werden können.

Von der BASF wurde ein relativ niedermolekulares Acrylathotmelt entwickelt, welches
30 einen UV-Vernetzungsmechanismus besitzt [US 5,073,611]. Der copolymerisierte Benzophenonphotoinitiator ist ein Typ II Photoinitiator, der keine Fragmente während der UV-Bestrahlung und somit der Vernetzung freisetzt. Diese Haftklebmassen besitzen ein geringe Tendenz zur Ausgasung. Dennoch ist – bedingt durch das Aufkonzentrationsverfahren – der Restmonomeranteil noch zu hoch und liegt oberhalb
35 einer bevorzugten Grenze von 10 µg/g Klebmasse.

Die DE 43 13 008 A1 und die EP 621 326 B1 beschreiben die Nutzung eines Extruders zum Aufkonzentrieren einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis. Dabei wird ein Extruder zum Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer solchen Selbstklebemasse mit einem K-Wert von mindestens 60 zu einem als Hotmelt für ein Pflaster oder für ein technisches Klebeband verarbeitbaren System verwendet. Ferner soll in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Restlösungsmittel-Gehalt dabei unter 1 Gew.-% sinken.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Haftklebemassen insbesondere für die Anwendung im Elektrik- und im Elektronikbereich zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere soll die Anwesenheit von Monomeren und Fragmenten, welche zu Kurzschlüssen und dergleichen führen können, für derartig eingesetzte Haftklebemassen verringert werden.

15

Es wurden überraschend und nicht vorhersehbar erstmalig Haftklebemassen hergestellt, bei welchen das Ausgasungsverhalten deutlich herabgesetzt ist, welche also hervorragend für den Einsatz in diesem Anwendungsbereich geeignet sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Haftklebemassen, auch auf Basis höherviskoser Polyacrylate, mit einem Anteil an restflüchtigen Bestandteilen von in Summe unter 50 µg/g, in verbesserter Weise noch unter 10 µg/g (entsprechend 10 ppm) hergestellt werden können, wenn der Herstellprozeß einen Aufkonzentrationsprozeß beinhaltet, bei welchem die Aufkonzentration unter Zugabe von Schleppmitteln durch einen entsprechenden Destillationsprozeß direkt in einem Extruder durchgeführt wird. Hierdurch lassen sich auch höherviskose Polymere aufreinigen. Vorteilhaft wird die Haftklebemasse durch schonende UV-A-Strahlung vernetzt.

25

Entsprechend betrifft die Erfindung im Anspruch 1 eine Haftklebemasse aus Polymeren bzw. Copolymeren, welche zumindest überwiegend auf (Meth-)Acrylsäure oder deren Derivaten basieren, und welche einen Ausgasungswert von weniger als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, bezogen auf das Gewicht der Haftklebemasse, besitzt. Die Messung des Ausgasungswertes erfolgt dabei nach dem im experimentellen Teil als „tesa-Methode“ bezeichneten Verfahren.

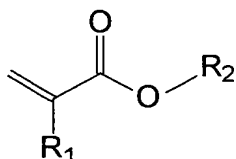
30

35

In einer ersten sehr vorteilhaften Ausführungsform ist die Haftklebmasse ein UV-vernetzbares oder ein UV-vernetztes Copolymerisat, zu deren Herstellung zumindest die folgenden Monomere eingesetzt werden:

65 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Derivate der allgemeinen

5 Formel



wobei $R_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $R_2 =$ eine Alkylkette mit 2 bis 20 C-Atomen ist, und 0 bis 35 Gew.-% Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen.

10 Als Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen dabei bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrol und Styrolverbindungen, Vinylester, insbesondere Vinylacetat, Vinylalkohole, Vinylether, Acrylamide, mit Doppelbindungen funktionalisierte Typ-II-Photoinitiatoren eingesetzt, wobei diese Aufzählung nicht abschließend gemeint ist.

15

Inhalt der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse, wie sie im vorstehenden beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren wird eine durch radikalische Polymerisation erhältliche Polyacrylatlösung eingesetzt. Der Polyacrylatlösung wird nach erfolgter Polymerisation ein Schleppmittel zugesetzt und die mit dem Schleppmittel versetzte Polyacrylatlösung in einen Extruder geleitet, in welchem die Polyacrylatlösung einer Trägerdampfdestillation unterzogen wird. Durch die Aufkonzentration entsteht derart eine Polyacrylatmasse, welche aus der Schmelze weiterverarbeitet wird.

25 Zur Herstellung der Polyacrylatlösung, welche für die Aufkonzentration vorgesehen ist, wird eine freie oder kontrollierte radikalische Polymerisation durchgeführt. Die radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln, auch in Gemischen organischer Lösungsmittel mit Wasser, durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig
30 Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h. Das mittlere Molekulargewicht der Polymere

variiert zwischen 300.000 und 2.000.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 600.000 und 1.200.000 g/mol.

Zur Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Sehr bevorzugt wird ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Isopropanol eingesetzt, wobei der Isopropanolgehalt zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent liegt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen, wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen, eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können auch Thiole als weitere Regler zur Molekulargewichtssenkung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als weitere sogenannte Polymerisationsregler können z.B. Alkohole und Ether verwendet werden.

Die Polymerisation zur Herstellung der Polyacrylatlösung kann in Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen sind und für das Arbeiten unter N_2 -Atmosphäre und Überdruck ausgerüstet sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck entfernt, wobei bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen Vakuumstufen abdestilliert wird. Das Schleppmittel dient dabei dazu, Lösungsmittel, Verunreinigungen und leichtflüchtige Komponenten auszutragen.

25

In einer verbesserten Variante des erfinderischen Verfahrens wird im Anschluß an die Aufkonzentration in zumindest einem weiteren Schritt eine Nachreinigung durchgeführt, indem die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse erneut mit demselben oder einem weiteren Schleppmittel versetzt wird und im Extruder eine weitere Trägerdampfdestillation durchgeführt wird, wobei bevorzugt jeweils höhere Temperaturen und niedrigere Vakuen gewählt werden als in dem vorhergehenden Destillationsschritt. Dabei wird nochmals von Lösemittel, Restmonomerresten und Verunreinigungen befreit.

30

Der Extruder im Aufkonzentrationsschritt ist bevorzugt ein gleich- oder gegenläufiger Doppelschneckenextruder. Die Aufkonzentration und die Nachreinigungsschritte können dabei in ein- und demselben Extruder oder in einander nachgeschalteten Extrudern durchgeführt werden. Werden mehrere Extruder eingesetzt, so ist es günstig, für die

5 Nachreinigungsschritte ebenfalls Doppelschneckenextruder zu verwenden, wobei auch die gleich- oder gegenläufig gewählt werden können.

10 In einer hervorragenden Vorgehensweise läßt sich als Schleppmittel für die Destillation in dem erfinderischen Verfahren Wasserdampf einsetzen. Geeignet sind aber auch organische, dem Fachmann für die Trägerdampfdestillation geläufige Schleppmittel.

Bei der Wasserdampfdestillation dient der Wasserdampf als Träger für die aus der Haftklebmasse zu entfernenden, mehr oder weniger flüchtigen Stoffe. Selbst viele

15 Weise schon bei etwa 100 °C destillieren, wenn man sie zusammen mit Wasser erhitzt oder während der Destillation heißen Wasserdampf hindurchleitet.

Eine Variante, mit der die Wasserdampfdestillation zur Entfernung höhersiedender Komponenten betrieben werden kann, wird durch die Destillation mit überhitztem Wasserdampf (bei Temperaturen von etwa 130 °C) gegeben.

20

Nur durch das erfinderische Verfahren, insbesondere durch eine geeignete Kombination von Aufkonzentration und Nachreinigung, läßt sich die erfinderische Haftklebmasse mit den geforderten Ausgasungswerten erhalten.

25 Die Polyacrylatmassen können mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln und Ozonschutzmitteln abgemischt sein, der Zeitpunkt des Zumischens für diese oder alle anderen Additive kann dabei entsprechend der Verfahrensschritte günstig gewählt werden. So werden bevorzugt Komponenten, die den Aufkonzentrationsprozeß nicht überstehen würden, im Nachhinein zugemischt.

30

Weiterhin können die Polyacrylatmassen mit einem oder mehreren Füllstoffen wie Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Mikrovollkugeln, Kieselsäure, Silikaten und Kreide gefüllt sein, wobei auch der Zusatz von blockierungsfreien Isocyanaten möglich ist.

Für das erfinderische Verfahren ist es günstig, einen Verfahrensschritt anzuschließen, bei dem die aufkonzentrierte und gegebenenfalls und vorteilhaft nachgereinigte Polyacrylatmasse auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, in günstiger Vorgehensweise aus der Schmelze. Es ist insbesondere für die spätere Verwendung der Polyacrylatmasse als Haftklebmasse, insbesondere als solche für Haftklebebänder, von Vorteil, die Polyacrylatmasse auf dem Trägermaterial einer Vernetzungsreaktion zu unterziehen.

Hierfür ist es günstig, die Polyacrylatlösung nach der Polymerisation oder die Polyacrylatmasse nach dem Aufkonzentrationsschritt mit Vernetzern abgemischt werden.

Geeignete Vernetzersubstanzen in diesem Sinne sind bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide. Verwendet werden können hier aber auch alle weiteren, dem Fachmann geläufigen bi- oder multifunktionellen Verbindungen, die in der Lage sind, Polyacrylate zu vernetzen.

In einer Weiterentwicklung dieses Verfahrens wird die Polyacrylatmasse nach der Destillation, aber vor der Vernetzung aus der Schmelze, also als Heißschmelzmasse, ein- oder doppelseitig auf ein Trägermaterial, dies können vorteilhaft Folien (PP, BOPP, PET, PVC, Polyester etc.), Gewebe (z. B. Baumwolle, Viskose, Viskoseacetat, Zellwolle), Vliese (beispielsweise aus Viskose oder Polyester), Filze, Schäume bzw. Schaumstoffe oder Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) sein, direkt aufgetragen oder umlaminiert, wobei das Trägermaterial bevorzugt eine sehr geringe Ausgasungsmenge (geringer 3 µg/g) besitzt; als ein Beispiel sei hier das schon oben erwähnte PET genannt. Die Vernetzung der Polyacrylatmasse findet dann bevorzugt direkt auf dem Trägermaterial statt.

Die Vernetzung der Polyacrylatmassen im erfinderischen Verfahren erfolgt durch Bestrahlung mit UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von bevorzugt 250 bis 400 nm, und zwar mit der höchsten Emissionsdichte im Bereich oberhalb von 300 nm. Dabei soll Maßgabe sein, daß die Lichtleistung von Licht im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm einen Anteil von mindestens 70 %, sehr bevorzugt 90 % an der insgesamt eingestrahlten Lichtleistung besitzt.

Vorteilhaft wird kurzzeitig mit dem Licht handelsüblicher Quecksilber-Hochdruck- oder – Mitteldrucklampen mit einer Leistung von beispielsweise 80 bis 400 W/cm bestrahlt. Um die Schädigung der Klebmasse zu vermeiden und keine zusätzlichen

ausgasungsfähigen Komponenten zu erzeugen, wird harte UV-Strahlung in einem Wellenlängenbereich kleiner als 250 nm herausgefiltert. Die hauptsächliche Verwendung von weicher UV-A-Strahlung führt zu einer hohen Vernetzungsausbeute unter schonenden Bedingungen.

- 5 Zusätzlich kann die zu vernetzende Polyacrylatmasse mit einer silikonisierten Folie abgedeckt werden, die den harten Wellenlängenbereich absorbiert. Durch diese Maßnahme wird gleichzeitig der Einfluß von Luftsauerstoff ausgeschlossen.
- Hierbei oder als Alternative wird ein UV-Strahler eingesetzt, der mit mindestens 70 %, sehr bevorzugt 90 % seiner Emission in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm, bevorzugt 320 bis 400 nm, also im UV-A-Bereich, operiert. Derartige UV-Strahlungsgeräte stellen beispielsweise die „F15T8-BLB“-Lampen der Fa. Sylvana oder die „Sunlamp Performance 40W-R“ der Fa. Philips dar. Der Anteil des Wellenlängenbereichs von 250 bis 320 nm wird somit minimiert. Ferner kann dotiertes Glas eingesetzt werden, um eine Strahlenbelastung der Haftklebmasse in diesem Wellenlängenbereich durch die Filterwirkung des Glases herabzusetzen.
- 10
15

- Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit, mit der das beschichtete Trägermaterial durch den Strahlungsbereich geführt wird, anzupassen oder die Bahn bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit teilweise abzuschatten, um die thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungsdauer richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahlungsgeräte.
- 20

- Weiterhin kann das derart hergestellte Haftklebeband optional kurzzeitig erhitzt werden. Der Wärmeeintrag kann durch Bestrahlung, z. B. mit UV-, IR- oder Mikrowellenbestrahlung, erfolgen. Die Bestrahlungseinrichtungen sind vorteilhaft mit einer Absaugevorrichtung gekoppelt. Die Haftklebmasse wird bevorzugt durch IR-Bestrahlung im Wellenlängenbereich um 1700 cm^{-1} erhitzt, wobei die Temperatur der Haftklebmasse zumindest 100 °C , bevorzugt 120 °C oder höher betragen, dabei aber einen oberen Grenzwert von 170 °C nicht überschreiten sollte.
- 25
30

- Teil der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung einer wie zuvor beschriebenen Haftklebmasse oder einer nach einem der zuvor beschriebenen Verfahren erhältlichen Haftklebmasse für ein Klebeband, insbesondere zur Anwendung in der Elektronik-Industrie. Insbesondere beansprucht wird ein Klebeband mit einer ein- oder beidseitig auf
- 35

ein Trägermaterial aufgetragenen Schicht einer Haftklebemasse, welche einen Ausgasungswert von weniger als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, bezogen auf das Gewicht der Haftklebemasse, besitzt.

- 5 Ein Klebeband, bei welchem das Trägermaterial eine sehr geringe Tendenz zur Ausgasung, bevorzugt von weniger als 5 µg/g besitzt, gemessen unter den bereits genannten Bedingungen für die Ausgasungsmessungen, ist eine besonderes vorteilhafte Weiterentwicklung des erfinderischen Klebebandes. Noch bevorzugter werden Trägermaterialien mit weniger als 3 µg/g verwendet.

10

Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgend dargestellten Versuchsreihen dienen, ohne sich durch die Wahl der Beispiele unnötig beschränken zu wollen.

15 Beispiele

Testmethoden

Messung des Ausgasungswertes („tesa-Methode“):

20 Vorbereitung der Muster:

Die Klebmassen wurden auf PET-Folie im Hotmeltverfahren beschichtet. Der Masseauftrag betrug ca. 50 g/m². Nach oder vor der UV-Bestrahlung wurde eine etwa 40 cm² große Probenfläche aus dem Lappenmuster ausgeschnitten, mit Glasperlen (Durchmesser: 60 bis 80 µm) bestreut und zusammengerollt in ein 25 ml Headspace-

25 Gläschen überführt. Die Probe wurde 1 h bei 100 °C bei Normaldruck ausgeheizt und abschließend die leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Dampfraum in den GC injiziert.

Analyse:

Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden über GC-MS ermittelt. Als Meßgeräte wurden verwendet:

30 GC: Hewlett Packard HP 5890 SERIES II

MS: Hewlett Packard HP 5989 A

Zur Messung wurde eine DB-5 Säule mit 60 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 1 µm Filmdicke eingebaut. Die Messung erfolgte mit einem Temperaturprogramm 50 °C (3 min.) – 15 °C/min – 260 °C (2 min.). Als Trägergas wurde Wasserstoff (90 kPa) mit einem

35 Strom von 1 ml/min benutzt. Das Splitverhältnis betrug 1:10.

Die Quantifizierung der Peaks im GC erfolgte gegen externe Standards.

Bestimmung des Gelanteils

- Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert als prozentuale Angabe des Gewichtsanteil des Polymers, der nicht in Toluol löslich ist, bestimmt.

10

Ergebnisse

- Kommerziell erhältliche Haftklebeebänder besitzen durchweg eine hohe Ausgasungsrate. Selbst Haftklebeebänder, die thermisch vernetzt wurden, besitzen immer noch ein unbefriedigendes Ausgangsverhalten. Im folgenden werden die für Ihr geringes Ausgasungsverhalten ausgelobten UV-AC Resins™ (BASF AG) miteinander verglichen.

Beispiel 1

- UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einem Hotmelt-Coater auf einen PET-Träger mit 100 g/m² Masseauftrag beschichtet und anschließend das Ausgasungsverhalten nach obiger Methode ermittelt.

Beispiel 2

- UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einem Hotmelt-Coater auf einen PET-Träger mit 100 g/m² Masseauftrag beschichtet und anschließend mit einer UV-Anlage der Fa. Eltosch (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, volle Leistung) 1 mal mit 10 m/min. bestrahlt. Anschließend wurde das Ausgasungsverhalten ermittelt.

Beispiel 3

- UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einem Hotmelt-Coater auf einen PET-Träger mit 100 g/m² Masseauftrag beschichtet und anschließend mit einer UV-Anlage der Fa. Eltosch (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, volle Leistung) 4 mal mit 10 m/min. bestrahlt. Anschließend wurde das Ausgasungsverhalten ermittelt.

Beispiel 4

UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde in einem 3-Hals Kolben gefüllt und 2 h Wasserdampf hindurchgeführt. Anschließend wurde der gereinigte Hotmelt wiederum mit einem Hotmelt-Coater mit 100 g/m² Masseauftrag auf eine PET-Folie beschichtet und das Ausgasungsverhalten bestimmt.

Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Das Klebeband wurde mit einer UV-Anlage der Fa. Eltosch (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, volle Leistung) 1 mal mit 10 m/min. bestrahlt. Anschließend wurde das Ausgasungsverhalten ermittelt.

Beispiel 6

UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde zusammen mit Wasserdampf in einen Werner und Pfleiderer ZSK 30 Doppelschneckenaufkonzentrationsextruder mit einer Aufkonzentrationstemperatur von 70°C eingeführt. Über drei unterschiedlichen Vakuumstufen wurde das Wasser/Verunreinigungsgemisch abgezogen. Anschließend wurde der gereinigte Hotmelt wiederum mit einem Hotmelt-Coater mit 100 g/m² Masseauftrag auf eine PET-Folie beschichtet und das Ausgasungsverhalten bestimmt.

Beispiel 7

Eine entsprechend Beispiel 6 hergestellte Haftklebmasse wurde über eine Bügel-Düse der Fa. EDI auf einen PET-Träger mit einem Masseauftrag von 100 g/m² beschichtet. Eine Probe wurde anschließend mit 4 Philips Sunlamps Performance 40 W-R für 2 Minuten bestrahlt.

Resultate

Die Ergebnisse der Ausgasungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2		
Beispiel	Flüchtige Anteile [µg/g]	Gelwert
1	150	0
2	210	20
3	400	66
4	5	0
5	61	17
6	3	0
7	9	60

Die Ergebnisse zeigen, daß die für geringes Ausgasungsverhalten ausgetesteten UV-AC Resins™ noch sehr große Mengen an leichtflüchtigen Anteilen enthalten. Verwendet man den UV AC-Resin 203™ zur Hotmelt-Beschichtung und vernetzt mit konventionellem UV-Licht nach, so besitzt das gesamte Haftklebeband noch flüchtige Bestandteile zwischen 210 und 400 µg/g Klebmasse. Als flüchtige Bestandteile wurden folgende Verbindungen detektiert:

Aceton, 2-Methyl-pentan, 3-Methyl-pentan, Hexan, Ethylacetat, 2-Methyl-1-propanol, 1-Butanol, 2,4-Dimethyl-pentan, Cyclohexan, 3-Methylhexan, 1,2-Dimethylcyclopentan, Heptan, Methylcyclohexan, Toluol, 3-Methylheptan, Ethylbenzol, p-Xylol, 2-Propansäurebutylester, 1,3-Dimethylbenzol, Benzol, Ameisensäurebutylester, Butanal und Isobuten.

Die gemessenen Mengen sind eindeutig zu groß für Anwendungen in der elektrischen oder elektronischen Industrie. Dagegen zeigt der zusätzlich gereinigte UV AC-Resin™ mit Wasserdampf ein bedeutend geringeres Ausgasungsverhalten. Auch optisch verliert die Haftklebmasse ihre gelbe Eigenfärbung und ist wasserklar und transparent.

Zum Erreichen eines Haftklebebandes mit geringem Ausgasungsverhalten muß schonend vernetzt werden. Hierfür wird bevorzugt mit einem UV-A-Strahler UV-vernetzt.

Wird dies nicht getan (Beispiel 5), so wird durch die harte UV-C-Strahlung die Acrylathaftklebmasse geschädigt und es entstehen Fragmente, wie z.B. n-Butanol und n-Butanal (Beispiel 5).

Zur Erreichung eines Haftklebebandes mit einem Ausgasungsverhalten geringer $10 \mu\text{g/g}$ muß neben der Wasserdampfdestillation zur Aufreinigung des Basis-Hotmelts selektiv mit UV-A Licht bestrahlt und vernetzt werden (Beispiel 6).

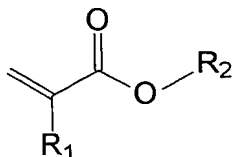
- 5 Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, daß eine Haftklebemasse zur Verfügung gestellt wird, deren sehr geringes Ausgasungsverhalten auch nach einem Vernetzungsprozeß nicht signifikant ansteigt und welches daher erhebliche Vorteile für die Anwendung bietet. Das Ausgasungsverhalten bei nach herkömmlichen Verfahren aufkonzentrierten Haftklebemassen nimmt bei der Vernetzung durch Bestrahlung mit den üblichen, nicht
10 gefilterten Quecksilberlampen erheblich wieder zu, wie auch die Beispiele 4 und 5 zeigen. Dabei wird der tolerierbare Grenzwert wieder überschritten. Das erfinderische Verfahren gibt nun das erste Mal die Möglichkeit, entsprechende niedrigausgasende vernetzte Haftklebemassen anzubieten. Durch die Trägergasdestillation im Extruder lassen sich dabei auch Polyacrylatlösungen aufkonzentrieren, welche zu höher viskosen
15 Polyacrylatmassen führen. Ein Verfahren, welches einen Umpumprozeß beinhaltet, führt nicht zu diesen Ergebnissen.

- Durch die vorteilhaft gewählten Monomierzusammensetzungen ist die Beanspruchung der Polyacrylatmassen im Extruder gering. Werden beispielsweise Polymere mit Molekulargewichten von etwa 1 Million ($M_w \approx 1.000.000 \text{ g/mol}$) eingesetzt, so beträgt der
20 Molekulargewichtsabbau im Extruder dabei nur bis zu 5 %.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse aus Polymeren bzw. Copolymeren, welche zumindest überwiegend auf (Meth-)Acrylsäure und/oder deren Derivaten basieren, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 die Haftklebmasse einen Ausgasungswert von nicht mehr als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, besitzt, wenn man die Haftklebmasse nach der tesa-Methode vermißt.

- 10 2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Polymere bzw. Copolymere zumindest folgende Monomere eingesetzt werden:
- (a) 65 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Derivate der allgemeinen Formel



- 15 wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}_2 =$ eine Alkylkette mit 2 bis 20 C-Atomen ist,
- (b) 0 bis 35 Gew.-% Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen.

3. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem eine durch radikalische Polymerisation erhältliche Polyacrylatlösung eingesetzt wird, gekennzeichnet durch eine Aufkonzentration, bei welcher
- ♦ der Polyacrylatlösung nach erfolgter Polymerisation ein Schleppmittel zugesetzt wird,
 - ♦ die mit dem Schleppmittel versetzte Polyacrylatlösung in einen Extruder geleitet wird, in welchem die Polyacrylatlösung einer Trägedampfdestillation unterzogen wird,
 - ♦ derart durch die Aufkonzentration eine Polyacrylatmasse entsteht, welche aus der Schmelze weiterverarbeitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
im Anschluß an die Aufkonzentration in zumindest einem weiteren Schritt eine
Nachreinigung durchgeführt wird, indem die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse
erneut mit demselben oder einem weiteren Schleppmittel versetzt wird und im
Extruder eine weitere Trägerdampfdestillation durchgeführt wird, wobei bevorzugt
jeweils höhere Temperaturen und niedrigere Vakuen gewählt werden als in dem
vorhergehenden Destillationsschritt.
5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,
daß
zumindest der Extruder im Aufkonzentrationsschritt ein gleich- oder gegenläufiger
Doppelschneckenextruder ist.
6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß
als Schleppmittel Wasserdampf verwendet wird.
7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß

 - ♦ die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse auf ein Trägermaterial aufgetragen wird
 - ♦ und die Polyacrylatmasse auf dem Trägermaterial einer Vernetzungsreaktion
unterzogen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
zur Vernetzung UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 400 nm
verwendet wird, mit der Maßgabe, daß die Lichtleistung von Licht im
Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm einen Anteil von mindestens 70 %, sehr
bevorzugt 90 % an der insgesamt eingestrahnten Lichtleistung besitzt.
9. Klebeband, insbesondere für die Verwendung in der Elektronikindustrie, mit einer ein-
oder beidseitig auf ein Trägermaterial aufgetragenen Schicht einer Haftklebmasse
nach einem der Ansprüche 1 oder 2.
10. Klebeband nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch

ein Trägermaterial mit einer sehr geringen Tendenz zur Ausgasung, bevorzugt von weniger als 5 µg/g.

Zusammenfassung

- Haftklebmasse aus Polymeren bzw. Copolymeren, welche zumindest überwiegend auf (Meth-)Acrylsäure und/oder deren Derivaten basieren, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 die Haftklebmasse einen Ausgasungswert von nicht mehr als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, besitzt, wenn man die Haftklebmasse nach der tesa-Methode vermißt.